УДК 535.21

ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ АТОМАРНЫМ КИСЛОРОДОМ. Ч. 2. МОДЕЛЬ МЕХАНИЗМА ТУШЕНИЯ

Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалугов*, Н.Д. Толмачева

Томский политехнический университет
E-mail: tyurin@fnsm.tpu.edu.ru
*Норильский индустриальный институт
E-mail: effi@norcom.ru

Рассмотрены кинетические механизмы диффузионных процессов тушения фотолюминесценции кристаллофосфоров в атмосфере атомарного кислорода и процессы восстановления интенсивности фотолюминесценции при прогреве люминофоров в вакууме и иных восстановительных атмосферах. Определены параметры диффузии кислорода и водорода в кристаллических решетках с дефицитом кислорода.

Введение

В первой части статьи [1] обсуждались экспериментальные результаты по тушению фотолюминесценции кристаллофосфоров с дефицитом решеточного кислорода. Процесс тушения люминесценции был связан с процессами интеркомбинационной конверсии в примесных центрах свечения твердых тел, катализируемых диффузионно проникающим в решетку атомарным кислородом. Важной особенностью процессов тушения является их селективность к атомарному кислороду и возможность долговременной «записи» информации о неравновесных кислородосодержащих атмосферах в параметрах тушения фотолюминесценции кристаллофосфоров.

Используя полученные спектрально-кинетические результаты, рассмотрим диффузионную модель процессов тушения фотолюминесценции и определим параметры диффузионных процессов на основе люминесцентных характеристик кристаллофосфоров. Представляет также интерес промоделировать процессы восстановления интенсивности фотолюминесценции при отжиге «потушенных» кислородом люминофором в вакууме и иных атмосферах, в том числе обладающими восстанавливающими свойствами.

1. Модель механизма тушения

Рассмотрим механизм тушения на основе диффузионной модели. В случае широкозонного образца (для Y_2O_3, E_g=5,6 эВ [2]) оптическое излучение примесных центров поглощается самим фосфором слабо, поэтому уменьшение $-dI$ интенсивности ФЛ слоем толщиной dx равно:

$$-dI = \frac{I_0}{l\left(1 + \frac{\Gamma}{\Gamma^*} \cdot \frac{C(x,t)}{C}\right)} dx,$$

где I_0 – интенсивность люминесценции образца толщиной l в отсутствие атомов О; $C(x,t)$, C – концентрации атомов О на глубине x в моменты t и $t \to \infty$ (стационарная); Γ, Γ^* – скорости безызлучательной и излучательной релаксации центров свечения.

В простейшем приближении, разбив образец по глубине l на две области: первую, толщиной $l_D=\sqrt{D\tau}$, $C(l_D,t)=C(0,t)$, (τ – среднее время диффузионного скачка, D – коэффициент диффузии) и вторую $l-l_D$, $C(l-l_D,t)=0$, будем иметь

$$I(t) = -\frac{I_0}{1 + \frac{\Gamma}{\Gamma^*} \cdot \frac{C(0,t)}{C}} \cdot \frac{l_D}{l} + I_0 \frac{l - l_D}{l}.$$

При этом распределение кислорода по глубине определяется уравнением диффузии

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

со следующими граничными и начальными условиями

$$\left.\begin{array}{l} C(\infty,t)=0, \\ C(x,0)=0, \\ -D\dfrac{\partial C(x,t)}{\partial x}\Big|_{x=0}=-\upsilon_D C(0,t)+\nu_1 N-\nu_1' N(0,t)+\tau^{-1}N(0,t) \end{array}\right\}.$$

Последнее уравнение системы определяет диффузионный поток атомов в момент t при скорости υ_D через поверхность люминофора. $N(0,t), N$ – концентрации адсорбированных атомов O-L и свободных мест адсорбции L; ν, ν_1' – отнесённые к I вероятности адсорбции и десорбции атомов O.

Решение уравнения диффузии с соответствующими граничными условиями в пренебрежение обратной диффузией в тонком приповерхностном слое порошкообразного образца, приводит к следующей зависимости $C(0,t)$:

$$C(0,t)=$$
$$=\frac{N}{\tau\sqrt{\pi D}}\left[\begin{array}{l}2\sqrt{t}-(-\nu)^{-\frac{1}{2}}e^{-\nu_1 t}\times \\ \times\operatorname{erfc}(i\sqrt{\nu_1 t})\end{array}\right]\simeq\frac{2N}{\tau\sqrt{\pi D}}\sqrt{t}(1-e^{-\nu_1 t}).$$

В этом случае

$$I(t)=\frac{I_0}{1+\left(2N\dfrac{\sqrt{t}}{\tau\sqrt{\pi D}}\right)(1-e^{-\nu_1 t})\left(\dfrac{\Gamma}{C\Gamma^*}\right)}\cdot\frac{l_0}{l}+I_0\frac{l-l_0}{l_0}.$$

Данная аппроксимация описывает "начальные" участки кинетических кривых изменения интенсивности, когда концентрация далека от насыщающей. При концентрациях $C(0,t)$, близких к насыщению ($t\to\infty$), имеем $C(0,t)=\dfrac{N}{\tau\upsilon_D}\left(1-e^{t/\tau}\operatorname{erfc}\sqrt{\dfrac{t}{\tau}}\right)$.

В случае малых потоков атомов кислорода (диссоциация O_2 и N_2O на Rh-ленте) наилучшая аппроксимация экспериментальных кривых тушения ФЛ $Y_2O_3:Bi^{3+}$ достигается зависимостью (см. рис. 1 в [1]).

$$I(t)=\frac{I_0}{1+a\sqrt{t}(1-e^{-\nu_1 t})}.$$

Значения параметров a и ν_1 приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Значения параметров кинетической кривой тушения ФЛ $Y_2O_3:Bi^{3+}$ атомами кислорода O, получаемыми пиролитически*

Газ	a, $c^{-1/2}$	ν_1, c^{-1}	T, K, образца	T, K, образца	P, Па	I_0, отн. ед.
O_2	0,27	$4{,}2\cdot10^{-2}$	600	1600	2	92
N_2O	0,18	$3{,}4\cdot10^{-2}$	600	1500	2	72
N_2O	0,18	0,1	550	1500	50	70

При "высоких" температурах образца (>550 K) кислород проникает по всей глубине порошинки люминофора, но скорость заполнения поверхности атомами O является лимитирующей стадией процесса тушения. Об этом говорит отсутствие слагаемого $I_0\dfrac{l-l_0}{l}$ в зависимости $I(t)$ и наличие множителя $1-e^{-\nu_1 t}$ в знаменателе формулы для $I(t)$.

Значительно большие потоки j_0 атомов O получаются при использовании ВЧ-разряда для диссоциации O_2 и N_2O. В этом случае (большие $\nu_1=\sigma j_0$, σ – сечение адсорбции) зависимость упрощается (рис. 2 в [1], табл. 2)

$$I(t)=I_0/(1+a\sqrt{t}).$$

Энергия активации процесса диффузии атомов O равна E_a=0,70±0,1 эВ (в предположении, что увеличение скорости вхождения кислорода с ростом температуры лимитируется активированной диффузией).

После "отключения" атомов O над образцом изменение концентрации их внутри образца в направлении x также описывается уравнением диффузии с соответствующими граничными и начальными условиями

$$\left.\begin{array}{c} -D\dfrac{\partial C(0,t)}{\partial x}=-\upsilon_D C(0,t) \\ C(x,0)=C_0 \\ C(x,\infty)=0 \\ \dfrac{\partial C(x,t)}{\partial t}=D\dfrac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \end{array}\right\}.$$

Таблица 2. *Значения параметров кинетической кривой тушения ФЛ $Y_2O_3:Bi^{3+}$ атомами кислорода из ВЧ-разряда*

Газ	a, $c^{-1/2}$	I_0, отн. ед.	T, K, образца	P, Па, газа
N_2O	0,192	72	600	2
O_2	0,217	88	600	2
O_2	0,256	84	600	–
O_2	0,210	87	600	–
O_2	0,108	80	550	–
O_2	0,125	83	550	–
Воздух	0,121	88	600	2
CO	0,030	72	600	2

Решая систему, находим

$$C(x,t)=\frac{C_0}{t}-\frac{\upsilon_D C_0\exp(-\sqrt{t/D})}{t(\upsilon_D+\sqrt{D/t})}.$$

Для приповерхностной области ($x=l_0$), имеем

$$C(0,t)=C_0(\exp\frac{t}{\tau})\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau}}.$$

Подставляя зависимость $C(0,t)$ в выражение для интенсивности ФЛ, получаем растущую зависимость $I(t)$ при удалении кислорода из образца прогревом в атмосфере, не содержащей атомов O.

Считая температурную зависимость скорости диффузионного выхода атомов кислорода аррениусовской, можно по растущим кривым (рис. 4 в [1]) определить энергию активации E_a':

$$E_a'=\frac{k}{(1/T_2-1/T_1)}\ln\left[\frac{I(t,T_1)-I(0,T_1)}{I(t,T_2)-I(0,T_2)}\cdot\frac{I(0,T_2)}{I(0,T_1)}\right]^2.$$

Здесь T_1, T_2 – температуры прогрева образца ($T_2>T_1$), $I(0,T)$, $I(t,T)$ – интенсивности ФЛ в момент начала и спустя время t после начала обезгаживания прогревом при температуре T. Для образца $Y_2O_3:Bi^{3+}$ найдем E_a'=0,75±0,05 эВ.

Полученное значение E_a' по выходу атомов О из образца Y_2O_3:Bi^{3+} в пределах погрешности эксперимента совпадает со значением E_a по входу атомов О в Y_2O_3:Bi^{3+} (0,7±0,1 эВ), что подтверждает обратимый характер данного диффузионного процесса.

2. Восстановление водородом свечения фосфоров, предварительно «потушенных» кислородом

На рис. 1–4 приведены кинетические кривые тушения люминесценции фосфора Y_2O_3:Eu^{3+} (8 мол. %) атомарным кислородом и последующего восстановления люминесценции ранее экспонированного атомами кислорода образца Y_2O_3:Eu^{3+} прогревом в вакууме, молекулярных кислороде и водороде и атомарном водороде. Отметим очевидно более быстрое восстановление свечения при прогреве в присутствие атомов водорода (рис. 2, кривая 1; рис. 3, кривая 3; рис. 5, участки c-d, d-e и f-l) по сравнению с прогревом при давлении 10^{-5} Па (рис. 1, кривая 2) или в молекулярном водороде (рис. 3, кривая 2).Все кинетические кривые восстановления свечения атомарным водородом имеют сублинейный характер с выходом к насыщению за время $\tau_1 \approx 100$ мин при 725 K и $\tau_2 \approx 10$ мин при 325 K. В вакууме и молекулярных газах O_2 и H_2, процесс восстановления идет заметно медленнее. Описать процесс восстановления свечения можно простейшей моделью прекращения процессов интеркомбинационной конверсии при участии атомарного кислорода, диффузионно прошедшего к ионам Eu^{3+}, в реакции взаимодействия этих избыточных атомов О с диффузионным потоком атомов Н. Убыль атомов О в этом случае можно списать уравнением

$$\frac{dC_{\text{H}}(t)}{dt} = -\sigma \frac{\upsilon_{D_{\text{H}}}}{4} \cdot C_{\text{H}}(t) \cdot C_{\text{O}}(t),$$

где $\upsilon_{D_{\text{H}}}$ – скорость диффузионного потока атомов Н в образец, σ – сечение реакции взаимодействия атомов О и Н, $C_0(t)$ – концентрация атомов О в момент времени t в образце Y_2O_3:Eu^{3+}.

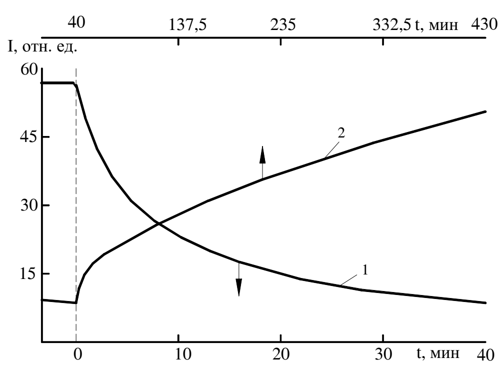


Рис. 1. *Кинетические кривые при температуре 775 K: 1) тушения фотолюминесценции образца Y_2O_3:Eu^{3+}(8 мол. %) атомами кислорода ($j_0=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$) и 2) восстановления свечения при давлении 10^{-5} Па, $\lambda_{возб.}=262$ нм; $460<\lambda_{изл.}<640$ нм*

Решая, полученное уравнение находим

$$C_{\text{O}}(t) = C_{\text{O}}(0) \cdot \exp\left(-\frac{\sigma \cdot \upsilon_{D_{\text{H}}}}{4} \int_0^t C_{\text{H}}(t)dt\right).$$

Убыль атомов О, стимулирующих процесс интеркомбинационной конверсии сопровождается соответствующим ростом интенсивности свечения

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + aC_{\text{O}}(t)},$$

где $a = \frac{\Gamma}{\Gamma^*} \cdot \frac{1}{C_{\text{O}}(0)}$, $C_0(0)$ – начальная концентрация атомов кислорода перед экспонированием люминофора атомами Н.

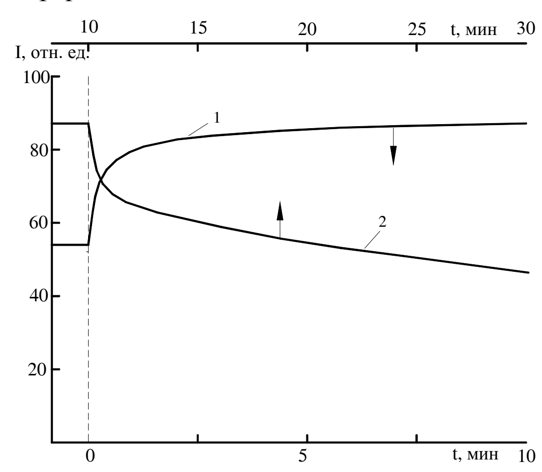


Рис. 2. *Кинетические кривые при 775 K: 1) восстановления фотолюминесценции (ФЛ) Y_2O_3:Eu^{3+} (8 мол. %) атомами Н, $j_{\text{H}}=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ и 2) тушения ФЛ Y_2O_3:Eu^{3+} атомами О, $j_0=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. $\lambda_{возб.}=262$ нм; $460<\lambda_{изл.}<640$нм*

Дальнейшая детализация описания разгорания свечения в водороде связана с выбором в соответствие эксперименту этапа процесса вхождения атомов водорода в образец.

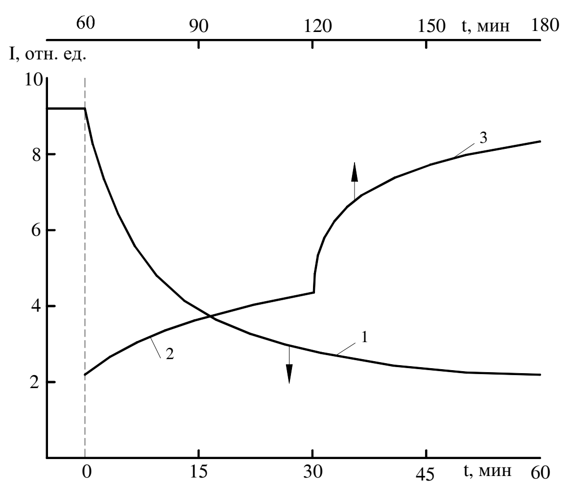


Рис. 3. *Кинетические кривые при 675 K: 1) тушения фотолюминесценции образца Y_2O_3:Eu (8 мол. %) атомами О, $j_0=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ и 2) восстановления ФЛ в потоке молекулярного водорода и 3) атомарного водорода, $j_{\text{H}}=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. $\lambda_{возб.}=262$ нм; $460<\lambda_{изл.}<640$ нм*

В общем случае для относительно равномерного распределения водорода в небольших по размеру ($\ell \approx \ell_{D_{\text{H}}}$ – диффузионная глубина проникновения Н) порошинках, имеем

$$C_{\text{Н}}(t)=\frac{N_H}{(1+\tau_н v_н)\cdot\sqrt{D_{\text{Н}}}\cdot\tau_{\text{Н}}}\times$$
$$\times\left\{\begin{aligned}&1-\exp(-v_{\text{Н}}\cdot t)+i(v\cdot\tau_{\text{Н}})^{\frac{1}{2}}\cdot\exp(-v_{\text{Н}}\cdot t)\times\\&\times\operatorname{erf}(i\cdot\sqrt{v_{\text{Н}}\cdot t})+v_{\text{Н}}\tau_{\text{Н}}\left[1-\exp\left(\frac{t}{\tau_{\text{Н}}}\right)\cdot\operatorname{erfc}\sqrt{\frac{t}{\tau_{\text{Н}}}}\right]\end{aligned}\right\}.$$

Рис. 4. *Кинетические кривые при 730 К: 1) тушения фотолюминесценции образца Y_2O_3:Eu (8 мол. %) атомами О, $j_O=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, восстановления ФЛ 2) при давлении 10^{-5} Па и 3) в атмосфере атомарного водорода $j_{\text{Н}}=1\cdot10^{16}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$, $\lambda_{возб.}=262$ нм; $460<\lambda_{изл.}<640$ нм*

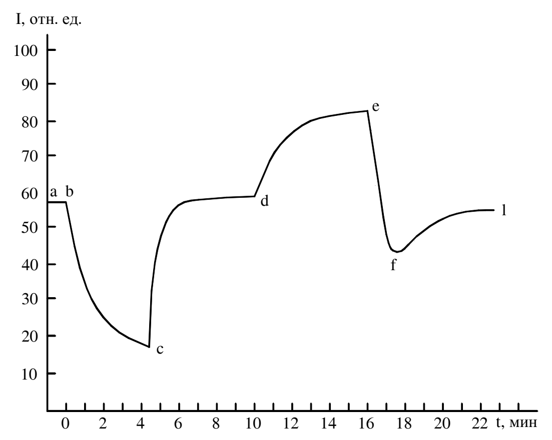


Рис. 5. *Эволюции кинетики фотолюминесценции образца $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (8 мол. %) при совместном воздействии атомно-молекулярных потоков О и Н: ab – «включены» потоки О+O_2 и Н+H_2; bc – перекрыт поток Н+H_2, действует поток О+O_2; cd – открыт поток Н+H_2, действуют потоки О+O_2 и Н+H_2; de – перекрыт поток О+O_2, действует поток Н+H_2; ef – открыт поток О+O_2, действуют потоки О+O_2 и Н+H_2; Температура образца 773 К, плотности потоков атомов О и Н одинаковы и равны $2\cdot10^{17}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$*

При концентрациях $C_{\text{Н}}(t)$ далеких от насыщения

$$C_{\text{Н}}(t)\approx\frac{2N_{\text{Н}}}{\tau_{\text{Н}}\sqrt{\pi D_{\text{Н}}}}\sqrt{t}.$$

В этом случае

$$b\equiv\frac{N_{\text{Н}}\sigma\cdot\upsilon_{D_{\text{Н}}}}{3\sqrt{\pi\cdot D_{\text{Н}}}\cdot\tau_{\text{Н}}}=b_0\exp\left(-\frac{E_a+1{,}5E_{D_{\text{Н}}}}{kT}\right).$$

Что соответствует кинетической кривой разгорания:

$$I(t)=\frac{I_0}{1+aC_{\text{O}}(0)\cdot\exp\left(-b\cdot t^{\frac{3}{2}}\right)},$$

$$C_{\text{O}}(t)=C_{\text{O}}(0)\exp\left(-\frac{N_{\text{Н}}\cdot\sigma\cdot\upsilon_{D_{\text{Н}}}}{3\cdot\tau_{\text{Н}}\sqrt{\pi D_{\text{Н}}}}\cdot t^{\frac{3}{2}}\right)=$$
$$=C_{\text{O}}(0)\cdot\exp\left(-b\cdot t^{\frac{3}{2}}\right).$$

При «малых» t ($b\cdot t^{3/2}<<1$) имеем

$$I(t)=\frac{I_0}{1+aC_{\text{O}}(0)\cdot(1-b\cdot t^{\frac{3}{2}})}=$$
$$=\frac{I_0/[1+aC_{\text{O}}(0)]}{1-\dfrac{aC_{\text{O}}(0)}{1+aC_{\text{O}}(0)}b\cdot t^{\frac{3}{2}}}=I_{(t=0)}\left[1+\frac{aC_{\text{O}}(0)}{1+aC_{\text{O}}(0)}b\cdot t^{\frac{3}{2}}\right].$$

На начальных участках кинетических кривых восстановления интенсивности свечения в водороде должен наблюдаться сверхлинейный рост ($\sim t^{3/2}$), что противоречит эксперименту. В случае, если эксперименту соответствует «быстрая» диффузия атомов Н, близкая к насыщению, имеем:

$$C_{\text{Н}}(t)=\frac{N_{\text{Н}}}{\tau_{\text{Н}}\upsilon_{D_{\text{Н}}}}\left(1-\sqrt{\frac{\tau_{\text{Н}}}{\pi\cdot t}}\right).$$

Это соответствует убыли атомов О по закону $b=b_0\exp\left(-\dfrac{E_{акт}+E_{D_{\text{Н}}}}{kT}\right)$:

$$C_{\text{O}}(t)=C_{\text{O}}(0)\exp\left[-\frac{\sigma\cdot\upsilon_{D_{\text{Н}}}}{4}\cdot\int_0^t C_{\text{Н}}(t)dt\right]=$$
$$=C_{\text{O}}(0)\exp\left[-b(t-2\sqrt{\frac{\tau_{\text{Н}}}{\pi}}\sqrt{t})\sqrt{\tau_{\text{Н}}}\right].$$

В итоге это приведет к сублинейному росту интенсивности свечения люминофора, экспонированного в кислороде при малых t ($t\cdot b<<1$) в соответствии с имеющимися экспериментальными данными

$$I(t)=I_{(t=0)}\left[1+\frac{aC_{\text{O}}(0)}{1+aC_{\text{O}}(0)}b\left(t-2\sqrt{\frac{\tau_{\text{Н}}\cdot t}{\pi}}\right)\sqrt{\tau_{\text{Н}}}\right].$$

Вычисленная по начальным участкам кинетических кривых нарастания свечения сумма энергий активации взаимодействия атомов О и Н в матрице Y_2O_3 и энергии активации диффузии атомов Н оказывается равной

$$E_{a_{\text{O+Н}}}+E_{D_{\text{Н}}}=k\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)^{-1}\cdot\ln\frac{b(T_1)}{b(T_2)}\approx 2\ \text{эВ}.$$

Столь большая энергия активации процессов диффузии и взаимодействия атомов О и Н, вероятно свидетельствует о необходимости значительных энергозатрат для образования относительно подвижного комплекса ОН в решетке Y_2O_3. Экспериментально по-

казано, что взаимодействие атомов Н с внедренным кислородом обратимо восстанавливает решетку $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ко всему комплексу последующих воздействий неравновесных газовых сред. Кинетические кривые восстановления атомарным водородом интенсивности свечения Y_2O_3-фосфоров, предварительно «потушенных» атомарным кислородом, наилучшим образом соответствуют модели быстрого проникновения атомов Н в объем оксида и относительно медленного, высокоактивационного взаимодействия атомов водорода с ранее внедренным кислородом.

Выводы

1. Предложена кинетическая диффузионная модель механизма тушения люминесценции. Определена энергия активации (0,7±0,1 эВ) процесса диффузии атомов О в решетке Y_2O_3.
2. Показано, что тушение люминесценции носит обратимый характер. Энергия активации процесса диффузии по выходу атомов О из образца в пределах погрешности эксперимента равна энергии активации диффузии по входу атомов О в образец.
3. Восстановление интенсивности люминесценции предварительно «потушенных» атомами О образцов резко ускоряется в атмосфере атомарного водорода. Рассмотрена диффузионная модель восстановления люминесценции Y_2O_3-фосфоров атомами водорода с быстрым проникновением атомов Н в объем оксида и относительно медленным, высокоактивационным (~2 эВ) взаимодействием атомов водорода с ранее внедренным кислородом. В результате происходит образование относительно подвижного комплекса ОН в решетке Y_2O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шигалугов С.Х., Тюрин Ю.И., Толмачева Н.Д. Тушение люминесценции кристаллофосфоров атомарным кислородом. Ч. 1. Экспериментальные результаты // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 65–70.
2. Савихина Т.И., Мерилоо И.А. Фотонное умножение в простых и двойных окислах металлов // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. – 1979. – Вып. 49. – С. 146–171.

УДК 621.373.826